



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08G 77/38</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/52965</b> (43) Date de publication internationale: 21 octobre 1999 (21.10.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01698</p> <p>(22) Date de dépôt international: 30 juillet 1998 (30.07.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/04483 9 avril 1998 (09.04.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRANLARD, Paul [FR/FR]; 27, rue Soeur Bouvier, F-69005 Lyon (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). OLIER, Philippe [FR/FR]; 177, Grande rue de la Guillotière, F-69007 Lyon (FR). WILLEMIN, Claudie [FR/FR]; 26, rue de Lisbonne, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING SILICONES WITH ARYLALKYL FUNCTION(S) BY HYDROSILYLATION</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE SILICONES A FONCTION(S) ARYLALKYLE(S) PAR HYDROSILYLATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing high purity polyorganosiloxanes with arylalkyl function(s) by: hydrosilylation of a hydrogenopolyorganosiloxane, reagent (SiH), and an aromatic monovinyl compound, reagent (Vi), with simultaneous introduction of reagent (SiH) and reagent (Vi), in a reaction medium containing an inert solvent and a hydrosilylation catalyst; then elimination of the solvent, the possible residual reagents (SiH) and (Vi), and/or hydrogenation, the hydrogenation process being optionally followed by an elimination process (or another elimination process) of the products other than polyorganosiloxanes with arylalkyl function(s). The resulting silicones with arylalkyl function(s) can be used as emollients and/or carriers in cosmetic compositions, or as solubilising agents and emollients in perfume compositions.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de préparation de polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s), de haute pureté, par: hydrosilylation d'un hydrogénopolyorganosiloxane, réactif (SiH), et d'un composé monovinyl aromatique, réactif (Vi), avec introduction simultanée du réactif (SiH) et du réactif (Vi), dans un milieu réactionnel contenant un solvant inerte et un catalyseur d'hydrosilylation; puis élimination du solvant, des réactifs résiduels (SiH) et (Vi) éventuels, et/ou hydrogénation, l'opération d'hydrogénation étant éventuellement suivie d'une opération d'élimination (ou d'une nouvelle opération d'élimination) des produits autres que les polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s). Les silicones à fonction(s) arylalkyle(s) obtenus peuvent être utilisés comme agents émollients et/ou véhicules dans les compositions cosmétiques, ou comme agents solubilisants et émollients dans les compositions parfumantes.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE PREPARATION DE SILICONES A FONCTION(S) ARYLALKYLE(S) PAR HYDROSILYLATION

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de silicones à  
5 fonction(s) arylalkyle(s) de haute pureté, par réaction d'hydrosilylation d'un  
hydrogénopolyorganosiloxane et d'un composé monovinylaromatique. Les silicones à  
fonction(s) arylalkyle(s) de haute pureté ainsi obtenus peuvent être utilisés comme  
agents émoullissants et/ou véhicules dans les compositions cosmétiques, ainsi que comme  
agents solubilisants et émoullissants dans les compositions parfumantes.

10 Il est connu de préparer des silicones portant des fonctions arylalkyles par réaction  
d'hydrosilylation d'un silicone portant au moins une fonction SiH avec un composé  
aromatique présentant une insaturation vinylique, en présence d'un catalyseur à base  
de platine notamment.

L'hydrosilylation de composés aromatiques à insaturation vinylique peut conduire à des  
15 phénomènes de polymérisation radicalaire desdits composés monovinylaromatiques,  
notamment à température élevée. L'emploi d'inhibiteurs de polymérisation radicalaire,  
tels que phénols ou quinones, est souvent nécessaire ; toutefois la plupart de ces  
inhibiteurs ne sont pas suffisamment actifs à chaud et nécessitent la présence  
d'oxygène pour améliorer leur activité.

20 La Demanderesse a trouvé un procédé performant d'hydrosilylation des composés  
monovinylaromatiques, ne nécessitant pas la présence d'inhibiteur de réaction de  
polymérisation radicalaire, tout en écartant le risque d'une telle réaction de  
polymérisation.

Selon l'invention, il s'agit d'un procédé de préparation de polyorganosiloxanes à  
25 fonction(s) arylalkyle(s), de haute pureté, par réaction d'hydrosilylation d'un  
hydrogénopolyorganosiloxane, réactif (SiH), avec un composé monovinyl aromatique,  
réactif (Vi), en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, ledit procédé étant caractérisé  
en ce que

- l'opération d'hydrosilylation est réalisée

30 \* à une température de 50 à 150 °C, de préférence de 50 à 100 °C, tout particulièrement  
de 60 à 90°C,

\* en présence d'un solvant (S), inerte vis-à-vis des réactifs, présentant à pression  
atmosphérique un point d'ébullition inférieur à 200 °C, de préférence inférieur à 150°C,

\* par introduction simultanée des deux réactifs (Vi) et (SiH) dans le milieu réactionnel  
35 comprenant le solvant (S) et le catalyseur d'hydrosilylation, cette introduction étant  
réalisée de manière telle que les quantités respectives des deux réactifs (Vi) et (SiH)  
correspondent à un rapport molaire réactif (Vi) / réactif (SiH) de plus de 0,5 à 1,5 , de  
préférence de plus de 1 à 1,2 , et qu'à tout moment de la réaction d'hydrosilylation, la

quantité de réactif (SiH) présente, exprimée en masse de fonctions SiH (29g pour 1 fonction), corresponde à moins de 2%, de préférence moins de 1% de la masse réactionnelle, en excluant la masse de solvant,

- et en ce que l'opération d'hydrosilylation est suivie d'une opération d'élimination  
5 du solvant (S), des réactifs résiduels (SiH) et (Vi) éventuels, et/ou d'une opération d'hydrogénation, ladite opération d'hydrogénation étant éventuellement suivie d'une opération d'élimination (ou d'une nouvelle opération d'élimination) des produits autres que les polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s).

Dans la définition de la mole d'hydrogénopolyorganosiloxane, réactif (SiH), on  
10 considèrera comme entité élémentaire la fonction -SiH.

Dans la définition de la mole de composé monovinylaromatique, réactif (Vi), on considèrera comme entité élémentaire la molécule-gramme de composé monovinylaromatique.

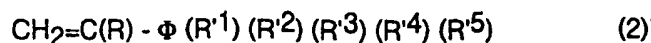
Parmi les hydrogénopolyorganosiloxanes, réactifs (SiH) pouvant être mis en  
15 oeuvre pour réaliser le procédé de l'invention, on peut mentionner ceux répondant à la formule (1)



- 20 ou leurs homologues cycliques, formule (I) dans laquelle  
 . les symboles  $R^1$  et  $R^9$  sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone  
 . les symboles  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$  sont semblables ou différents et  
 25 représentent un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone  
 . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 10, de préférence de 0 à 5, au moins un des radicaux  $R^1$  et  $R^9$  représentant un atome d'hydrogène lorsque  $n=0$   
 . m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 50, de préférence de 0 à 10.

30 D'une manière préférentielle, n est égal à 1 et m est égal à 0 ; ledit réactif (SiH) est alors un hydrogéoheptaorganotrisiloxane (MD'M en abréviation), tout particulièrement l'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane.

Parmi les composés monovinylaromatiques, réactifs (Vi), pouvant être mis en  
oeuvre pour réaliser le procédé de l'invention, on peut mentionner ceux de point  
35 d'ébullition inférieur à 200 °C, de préférence inférieur à 150°C, à pression atmosphérique et répondant à la formule (2)



formule dans laquelle

. le symbole  $\Phi$  représente un noyau aromatique contenant 6 atomes de carbone

. le symbole R représente H ou CH<sub>3</sub>

- 5 . les symboles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> sont semblables ou différents et représentent H, CH<sub>3</sub>, F, Cl ou Br.

On peut citer d'une manière préférentielle, le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le dimère de l' $\alpha$ -méthylstyrène, le pentafluorobenzène.

- 10 Parmi les solvants (S), inertes vis-à-vis des réactifs, pouvant être mis en oeuvre pour réaliser le procédé de l'invention, on peut citer des solvants organiques comme le toluène, le xylène, le méthylcyclohexane, l'heptane, l'octane ... et tout particulièrement les solvants polyorganosiloxanes, comme l'hexaméthylidisiloxane.

- 15 L'opération d'hydrosilylation est réalisée en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation ; celui-ci est notamment choisi parmi ceux à base de platine (0) ou d'un dérivé du platine (0), tels que les complexes de platine décrits dans US-A-3,159,601 , US-A-3,159,662 , US-A-3,715,334 , US-A-3,814,730 ... Un catalyseur préférentiel est le catalyseur de KARSTEDT, mis en oeuvre par exemple à raison de 1 à 300 parties, de préférence de 5 à 100 parties en masse de platine par million de parties en masse de réactifs (SiH) et (Vi) mis en oeuvre.

- 20 L'opération d'hydrosilylation est de préférence réalisée sous pression atmosphérique.

L'introduction des réactifs (SiH) et (Vi) est de préférence réalisée par coulée simultanée des deux réactifs en continu sur la masse réactionnelle comprenant le solvant et le catalyseur.

- 25 La durée des coulées est ajustée de façon à consommer le réactif (Vi) par hydrosilylation au fur et à mesure de son introduction. La quantité de réactif (Vi) dans le milieu est ainsi toujours faible, ce qui limite les risques de polymérisation radicalaire. De même l'introduction simultanée des deux réactifs et leur consommation simultanée, permet d'éviter l'accumulation de fonctions -SiH libres dans le milieu ; l'exothermie potentielle de la réaction est ainsi limitée.

- 30 La mise en oeuvre d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire n'est donc pas nécessaire.

- 35 Le solvant (S) et les réactifs non réagis peuvent ensuite éliminés. Leur élimination peut être réalisée par distillation sous vide ou pression réduite, (par exemple de l'ordre de 1,013 Pa à 101 300 Pa).

Cette opération de distillation peut éventuellement être suivie d'une opération d'hydrogénation, ce afin d'éliminer les insaturations restantes dues à une réaction de déshydrogénécondensation. La proportion de composés dont la présence est due à

cette réaction de déshydrogénécondensation augmente avec la température. De tels composés sont indésirables dans des applications comme la cosmétologie ou la parfumerie notamment.

5 L'opération d'hydrogénation peut être réalisée à une température de l'ordre de 25 à 200°C, de préférence de l'ordre de 50 à 150°C, à une pression d'hydrogène de l'ordre de 0 à 50 bar, de préférence de l'ordre de 5 à 25 bar, en présence d'une quantité efficace de catalyseur d'hydrogénation.

Parmi les catalyseurs d'hydrogénation, on peut citer tout particulièrement le platine et le palladium ; ils peuvent être mis en oeuvre à raison de 0,01 à 5%, de préférence de 0,01  
10 à 1% en poids de métal par rapport à la masse à hydrogéner. Les catalyseurs sont généralement déposés sur support de noir de carbone.

Selon une variante de réalisation (intéressante notamment pour la préparation de silicones à fonctions alkylaromatiques utilisés en cosmétique ou en parfumerie), le milieu issu de l'opération d'hydrosilylation est soumis à une opération d'hydrogénation  
15 selon les conditions décrites ci-dessus (afin de réduire la quantité ou d'éliminer la présence de composés insaturés résultant de la réaction d'hydrosilylation), puis est éventuellement soumis à une opération d'élimination des produits autres que les polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s). Cette opération d'élimination peut être réalisée par distillation sous vide ou pression réduite, par exemple de l'ordre de  
20 1,013 Pa à 101 300 Pa.

Un mode particulier de réalisation du procédé faisant l'objet de l'invention, consiste à réaliser l'opération d'hydrosilylation, comme décrit ci-dessus, en mettant en oeuvre l'hydrogénéheptaméthyltrisiloxane comme réactif (SiH), du styrène comme réactif (Vi), et de l'hexaméthylidisiloxane comme solvant (S), à une température de 50 à 150°C, de  
25 préférence de 50 à 100°C, tout particulièrement de 60 à 90°C.

Cette opération est ensuite suivie d'une opération d'élimination sous vide du solvant (S) et des réactifs (SiH) et (Vi) restants, puis d'une opération d'hydrogénation et éventuellement d'une autre opération de distillation. L'ordre de réalisation des opérations de distillation et d'hydrogénation peut également être inversé.

30 L'opération d'hydrogénation peut ne pas être réalisée lorsque l'opération d'hydrosilylation a été effectuée à une température relativement basse, de l'ordre de 60°C par exemple, ou lorsque le réactif (Vi) mis en oeuvre ne conduit pas à la présence de composés insaturés (ceci est le cas de l'αméthylstyrène, notamment).

Le produit obtenu selon le procédé de l'invention, à partir  
35 d'hydrogénéheptaméthyltrisiloxane et de styrène, à une température d'hydrosilylation de 50 à 100°C, est formé d'un mélange constitué :

\* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où X représente la fonction  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$   
\* pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Z représente la fonction  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$   
5 \* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Y})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Y représente la fonction  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$   
formules où Me représente un radical méthyle et Ph un radical phényle.

Les silicones à fonction(s) arylalkyle(s) de haute pureté obtenus selon le procédé  
10 de l'invention, notamment ceux à fonction(s) phénylalkyle(s), tout particulièrement ceux obtenus à partir d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane et de styrène, formés d'un mélange constitué :

\* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de trisiloxane de formule

15  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où X représente la fonction  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$   
\* pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Z représente la fonction  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$   
\* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de  
20 formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Y})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Y représente la fonction  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$   
formules où Me représente un radical méthyle et Ph représente un radical phényle,  
peuvent être notamment utilisés dans les compositions cosmétiques et les compositions  
parfumantes.

25 Ils peuvent être utilisés comme agents émollients et/ou véhicules et/ou agents anti-transfert dans les compositions cosmétiques. Ils peuvent constituer au moins partiellement le véhicule des substances actives naturelles ou synthétiques présentes dans les compositions cosmétiques ; ils peuvent ainsi remplacer au moins partiellement les véhicules lipophiles usuels. D'autre part, ils confèrent auxdites compositions des  
30 propriétés émollientes et peuvent ainsi remplacer au moins partiellement les agents émollients ou conditionneurs habituels, notamment les huiles silicones usuelles, comme notamment les organopolysiloxanes du type phényltriméthicone, octaméthyltetraméthicone.

Les quantités d'organotrisiloxane à fonction phénylalkyle ou phénylalkényle à utiliser,  
35 dépendent de la fonction recherchée et du type de formulation cosmétique considéré. L'homme de l'art est à même de déterminer ces quantités.

On peut mentionner comme suit, à titre indicatif les quantités en masse d'organotrisiloxane à fonction phénylalkyle favorablement présentes dans les compositions cosmétiques en fonction de l'application recherchée.

produits de soin (crèmes, laits ...)	0,5-5%
produits démaquillants	1-2%
produits pour le corps	0,5-1,5%
produits de maquillage (fonds de teint, poudres compactes, mascaras, fards à paupières, rouges à lèvres)	jusqu'à 40%
produits d'hygiène et de toilette (déodorants, antiperspirants, produits de rasage et produits hydroalcooliques)	1-10%
produits solaires (crème, lait, huile)	jusqu'à 99%, voire plus, de préférence 10-40%
produits capillaires	
(shampooing, après shampooing)	jusqu'à 5%
(soin du cheveu, embellisseur du cheveu)	jusqu'à 10%

5

Lesdits silicones à fonction(s) phénylalkyle(s), notamment ceux préparés à partir d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane et de styrène, peuvent être utilisés comme agents solubilisants et émollients dans les compositions parfumantes.

Lesdites compositions parfumantes peuvent comprendre de l'ordre de

- 10           - 3 à 20% de leur poids d'une base parfumante et  
               - 75 à 97% de leur poids d'un agent solubilisant lipophile à base desdits silicones à fonctions phénylalkyles.

La base parfumante présente peut être tout composé utilisé dans l'industrie de la parfumerie et responsable des diverses notes parfumées.

- 15   La composition parfumante est une solution, de préférence sans alcool (éthanol).  
 Selon une variante de réalisation, ledit agent solubilisant est constitué desdits silicones à fonctions phénylalkyles associés à au moins un autre solvant volatil ou non volatil des bases parfumantes, comme les silicones volatils (hexaméthylidisiloxane par exemple), le propylène glycol, les esters (dioctanoate diisononanoate de diéthylène glycol par exemple).

20

Ledit ou lesdits solvants autres peuvent être présents selon un rapport pondéral silicones à fonctions phénylalkyles / solvant(s) autre(s) de l'ordre de 5/95 à 95/5, de préférence de l'ordre de 10/90 à 90/10, tout particulièrement de l'ordre de 25/75 à 90/10.



Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

### Exemple 1

#### 5 Hydrosilylation du styrène par l'heptaméthyltrisiloxane

Dans un réacteur de 10 litres, on introduit à l'aide d'une pompe 1803 g (11,12 moles) d'hexaméthylidisiloxane (HMDS) et 4,15 g d'une solution de platine de Karstedt titrant 11,5 % de platine (0). La masse réactionnelle est portée à 90°C et on coule en 5 heures de façon simultanée 4150 g (19,3 moles) d'heptaméthyltrisiloxane (MD'M) et 2207 g (21,22 moles) de styrène.

Le suivi des espèces majoritaires par chromatographie en phase gazeuse montre que la réaction est pratiquement quantitative (en % poids).

durée	HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
1 h	54,9	0,6	1,5	30,4	0,8	5,6
2h	36,9	2,0	1,6	42,9	1,7	7,8
3h	30,3	2,3	2,1	47,7	2,5	8,3
4h	24,2	2,1	2,8	53,2	3,2	9,3
5h	21,7	3,2	2,5	53,2	3,3	9,3

- 15 La teneur en styrène libre dans la masse réactionnelle, en fin de réaction, représente 88% de l'excès de styrène engagé, ce qui est la preuve d'une polymérisation très faible. Le complément à 100% est constitué par le produit de réaction des sous-produits du MD'M (MD'DM et MM' notamment) et du styrène.

Dans ce tableau,

- 20 \* X-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où X représente la fonction  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$

\* Y-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Y})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Y représente la fonction  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$

\* Z-HMTS a la signification suivante

- 25  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Z représente la fonction  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$  avec Me représentant méthyle et Ph phényle.

### Distillation

- 30 La masse réactionnelle est alors concentrée (évaporation des volatils à 110°C sous 20 mbars pendant 7 heures). On recueille 5827 g d'un produit coloré de composition suivante (valeurs en % poids) :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0,13	0,13	0,12	77,8	4,9	14,6

**Hydrogénation**

Dans un réacteur autoclave de 1 litre, on charge 700g de ce produit coloré.

- On introduit 14g (soit 2 % poids) d'un catalyseur platine sur noir titrant 2 % de Pt. La  
 5 masse réactionnelle est portée à 100°C sous une pression de 20 bar d'hydrogène. Au  
 bout de trois heures de réaction sous agitation, la masse réactionnelle est refroidie et  
 ramenée sous pression atmosphérique. On obtient après filtration 692 g d'un produit  
 incolore de composition suivante :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0,13	0	0,1	80,75	1,10	14,3

10

Après distillation sur une colonne garnie d'anneaux Rashig, (hauteur = 40 cm), on  
 recueille 563,3 g (rendement = 81,4 %) d'un mélange de composition suivante :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0	0	0	81,5	1,04	16,6

15

**Exemple 2****Hydrosilylation du styrène par l'heptaméthyltrisiloxane**

- Dans un réacteur de 1 l, on introduit à l'aide d'une pompe 178,9 g (1mole)  
 d'hexaméthylidisiloxane et 0,2708 g d'une solution de platine de Karstedt titrant 11,5 %  
 20 de platine. La masse réactionnelle est portée à 60°C et on coule en 5 heures de façon  
 simultanée 250,7 g (1,127 moles) d'heptaméthyltrisiloxane (OSI) et 128.9 g (1,24 moles)  
 de styrène.

En fin de coulée la composition de la masse réactionnelle analysée par  
 chromatographie en phase gazeuse est la suivante (en % poids) :

25

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
32,9	2,69	0	49,6	0,65	13,15

La teneur en styrène libre correspond à 96% de l'excès de styrène engagé.

On recueille 525,3 g d'un produit coloré noir soit un bilan matière de 97 %.

**30 Distillation**

La distillation de ce brut réactionnel sur une colonne garnie d'anneaux Rashig, (de  
 40 cm de hauteur) conduit à 305,5 g (soit un rendement de 76,4%) d'un mélange de  
 composition suivante :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0	0	0	77,48	0,96	21,25

On constate que la teneur en dérivé insaturé Y-HMTS est voisine de celle obtenue à l'exemple précédent réalisé à 90°C (hydrosilylation) et incluant une opération d'hydrogénation.

- 5 Une opération d'hydrosilylation réalisée à plus basse température permet donc de diminuer sensiblement la teneur en composé insaturé Y-HMTS.

### Exemple 3

#### 10 Hydrosilylation de l'heptaméthyltrisiloxane et de l' $\alpha$ -méthylstyrène

Dans un réacteur de 2 l, on introduit à l'aide d'une pompe 337 g (2,08 moles) d'hexaméthylidisiloxane (HMDS) et 0,52 g d'une solution de platine de Karstedt titrant 11,5 % de platine. La masse réactionnelle est portée à 90°C et on coule en 5 heures de façon simultanée 444 g (2 moles) d'heptaméthyltrisiloxane (MD'M) et 259,6 g (2,2 moles) d' $\alpha$ -méthylstyrène.

Au bout de 24 h, la composition de la masse réactionnelle analysée par chromatographie en phase gazeuse est la suivante (en % poids) :

HMDS	$\alpha$ -méthylstyrène	MD'M	M-HMTS
30,1	5,17	4,36	60,8

- 20 Le complément à 100% est constitué par le produit de réaction des sous-produits du MD'M (MD'DM et MM' notamment) et d' $\alpha$ -méthylstyrène.

Dans ce tableau,

\* M-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où M représente la fonction  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Ph}$

- 25 Après distillation, on obtient 569,9 g d'un produit titrant 96 % de pureté du composé principal (rendement = 81 %)

### Exemple 4

#### 30 Composition parfumante

- . Lavandin 7% en poids
- . silicone à fonction phénylalkyle des exemples 1, 2 ou 3 93% en poids

Cette composition est obtenue par simple mélange de ses deux constituants

**Exemple 5**Composition parfumante

. Lavandin	15% en poids
. silicone à fonction phénylalkyle des exemples 1, 2 ou 3	50% en poids
. hexaméthylidisiloxane	35% en poids

Cette composition est obtenue par simple mélange de ses trois constituants.

5

**Exemple 6**Déodorant sous forme de stick transparent

	silicone à fonction phénylalkyle des exemples 1, 2 ou 3	9%
	myristyl ester polypropoxylé de l'acide propionique	70%
10	propylène glycol	14%
	triclosan	0,3%
	stéarate de sodium	6%
	parfum	qsp

15

**Exemple 7**Huile solaire sèche

	silicone à fonction phénylalkyle des exemples 1, 2 ou 3	27%
	isopropylpalmitate	25%
20	diisopropyladipate	25%
	Mirasil C-DPDM	20%
	octylméthoxycinnamate	3%

Cette composition est obtenue par simple mélange de ses constituants.

25

**Exemple 8**Lotion capillaire pour le traitement des pointes de cheveux

	silicone à fonction phénylalkyle des exemples 1, 2 ou 3	5%
	Mirasil C-DPDM	90%
30	éthanol	5%

Cette composition est obtenue par simple mélange de ses constituants.

## REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation de polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s), de haute pureté, par réaction d'hydrosilylation d'un hydrogénopolyorganosiloxane, réactif (SiH), avec un composé monovinyl aromatique, réactif (Vi), en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, ledit procédé étant caractérisé en ce que
- l'opération d'hydrosilylation est réalisée
    - \* à une température de 50 à 150 °C, de préférence de 50 à 100 °C, tout particulièrement de 60 à 90°C,
    - \* en présence d'un solvant (S), inerte vis-à-vis des réactifs, présentant à pression atmosphérique un point d'ébullition inférieur à 200 °C, de préférence inférieur à 150°C,
    - \* par introduction simultanée des deux réactifs (Vi) et (SiH) dans le milieu réactionnel comprenant le solvant (S) et le catalyseur d'hydrosilylation, cette introduction étant réalisée de manière telle que les quantités respectives des deux réactifs (Vi) et (SiH) correspondent à un rapport molaire réactif (Vi) / réactif (SiH) de plus de 0,5 à 1,5, de préférence de plus de 1 à 1,2, et qu'à tout moment de la réaction d'hydrosilylation, la quantité de réactif (SiH) présente, exprimée en masse de fonctions SiH (29g pour 1 fonction), correspond à moins de 2%, de préférence moins de 1% de la masse réactionnelle, en excluant la masse de solvant,
    - et en ce que l'opération d'hydrosilylation est suivie d'une opération d'élimination du solvant (S), des réactifs résiduels (SiH) et (Vi) éventuels, et/ou d'une opération d'hydrogénation, ladite opération d'hydrogénation étant éventuellement suivie d'une opération d'élimination (ou d'une nouvelle opération d'élimination) des produits autres que les polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s).
- 2) Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que le réactif (SiH) est choisi parmi les réactifs de formule (I)
- $$(R^1)(R^2)(R^3)Si - O - [Si(R^4)(H) - O]_n - [Si(R^5)(R^6) - O]_m - Si(R^7)(R^8)(R^9) \quad (I)$$
- ou leurs homologues cycliques, formule (I) dans laquelle
- . les symboles  $R^1$  et  $R^9$  sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone
  - . les symboles  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$  sont semblables ou différents et représentent un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone

- . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 10, de préférence de 0 à 5, au moins un des radicaux  $R^1$  et  $R^9$  représentant un atome d'hydrogène lorsque  $n=0$
- . m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 50, de préférence de 0 à 10.

5           3) Procédé selon la revendication 2), caractérisé en ce que n est égal à 1 et m est égal à 0.

4) Procédé selon la revendication 3), caractérisé en ce que ledit réactif (SiH) est l'hydrogénoheptaméthyltrisiloxane.

10

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que le réactif (Vi) est choisi parmi ceux de point d'ébullition inférieur à 200 °C, de préférence inférieur à 150°C, à pression atmosphérique et répondant à la formule (2).

15



formule dans laquelle

- . le symbole  $\Phi$  représente un noyau aromatique contenant 6 atomes de carbone
- . le symbole R représente H ou  $CH_3$

20           . les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  sont semblables ou différents et représentent H,  $CH_3$ , F, Cl ou Br.

6) Procédé selon la revendication 5) caractérisé en ce que le réactif (Vi) est choisi parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le dimère de l' $\alpha$ -méthylstyrène, le pentafluorobenzène.

25

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que le solvant (S) est choisi parmi les solvants organiques comme le toluène, le xylène, le méthylcyclohexane, l'heptane, l'octane, et tout particulièrement les solvants polyorganosiloxanes, comme l'hexaméthylidisiloxane.

30

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisé en ce que l'introduction des réactifs (SiH) et (Vi) est réalisée par coulée simultanée des deux réactifs en continu sur la masse réactionnelle comprenant le solvant et le catalyseur.

35

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisé en ce que le solvant (S) et les réactifs non réagis lors de l'opération d'hydrosilylation sont

éliminés par distillation sous vide ou pression réduite, et en ce que l'opération de distillation est suivie d'une opération d'hydrogénation.

10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisé en ce  
5 que le milieu issu de l'opération d'hydrosilylation est soumis à une opération d'hydrogénation, puis éventuellement à une opération d'élimination des produits autres que les polyorganosiloxanes à fonction(s) arylalkyle(s) par distillation sous vide ou pression réduite.

10 11) Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que l'opération d'hydrosilylation est réalisée en mettant en oeuvre l'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane comme réactif (SiH), du styrène comme réactif (Vi), et de l'hexaméthylidisiloxane comme solvant (S), à une température de 50 à 150°C, et en ce qu'elle est suivie d'une opération  
15 d'élimination sous vide du solvant (S) et des réactifs (SiH) et (Vi) restants, puis d'une opération d'hydrogénation et éventuellement d'une autre opération de distillation, l'ordre de réalisation des opérations de distillation et d'hydrogénation pouvant être inversé.

12) Procédé selon la revendication 11), caractérisé en ce que l'opération d'hydrosilylation est réalisée à une température de 50 à 100°C, tout particulièrement de  
20 60 à 90°C.

13) Produit obtenu selon le procédé de la revendication 12), caractérisé en ce qu'il est formé d'un mélange constitué :

\* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de  
25 trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où X représente la fonction  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$

\* pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Z représente la fonction  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$

30 \* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Y})-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , où Y représente la fonction  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$

formules où Me représente un radical méthyle et Ph un radical phényle.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 98/01698

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G77/38

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9213 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-102367 XP002076856 & JP 04 046933 A (SHINETSU) , 17 February 1992 see abstract	1-7, 12
X	US 5 248 789 A (A. R. WOLFF) 28 September 1993 see column 7, line 15 - line 37	1-7
A	FR 2 740 037 A (RHONE-POULENC) 25 April 1997 see claims	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1998

Date of mailing of the international search report

15/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No

PCT/FR 98/01698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5248789 A	28-09-1993	NONE	
FR 2740037 A	25-04-1997	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No  
PCT/FR 98/01698

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C08G77/38		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 9213 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-102367 XP002076856 & JP 04 046933 A (SHINETSU) , 17 février 1992 voir abrégé	1-7, 12
X	US 5 248 789 A (A. R. WOLFF) 28 septembre 1993 voir colonne 7, ligne 15 - ligne 37	1-7
A	FR 2 740 037 A (RHONE-POULENC) 25 avril 1997 voir revendications	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  8 octobre 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  15/10/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Hoepfner, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. internationale No

PCT/FR 98/01698

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5248789    A	28-09-1993	AUCUN	
FR 2740037    A	25-04-1997	AUCUN	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**